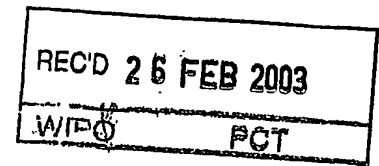


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 63 985.6

**Anmeldetag:** 24. Dezember 2001

**Anmelder/Inhaber:** Süd-Chemie AG,  
München/DE

**Bezeichnung:** Aminoplasteinheiten enthaltende Copolymere und  
ihre Verwendung als Dispergier- oder Stabilisier-  
mittel

**IPC:** C 08 G, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 06. Februar 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ag...

BEST AVAILABLE COPY

Dipl.-Ing. R. SPLANEMANN  
Dipl.-Chem. Dr. B. REITZNER  
Dipl.-Ing. K. BARONETZKY  
Dr. M. WESTENDORP, M.phil. (Cantab)

80469 MÜNCHEN 24. Dezember 2001  
RUMFORDSTRASSE 7  
TELEFON: +49 (0) 89 - 24 2110 - 0  
TELEFAX: +49 (0) 89 - 24 2110 20

Süd-Chemie AG

Lenbachplatz 6

80333 München

UNSERE AKTE: 4465-I-21.266

IHR ZEICHEN:

### PATENTANMELDUNG

#### Aminoplasteinheiten enthaltende Copolymere und ihre Verwendung als Dispergier- oder Stabilisiermittel

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft neuartige Aminoplast-Ether-Copolymere, ein Verfahren zur deren Herstellung sowie deren Verwendung als Dispergier- oder Stabilisiermittel.

Die üblicherweise als Vernetzungsmittel bei der Härtung von Farben und Lacken oder Polymeren eingesetzten Aminoplasteinheiten können zum Verknüpfen chemisch unterschiedlicher Strukturen eingesetzt werden. So können entsprechende Produkte mit Alkyl-, Ether-, Ester-, Amin- oder Urethangruppen hergestellt werden.

Nach Römpf Lexikon: Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, sind Dispergiermittel grenzflächenaktive Substanzen, die das Dispergieren eines pulverförmigen Stoffes, z. B. eines Pigments oder Füllstoffes, in einem flüssigen Dispergiermedium er-

leichtern, indem sie die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Komponenten erniedrigen. Dispergiermittel erleichtern das mechanische Aufbrechen von Agglomeraten in Primärteilchen. Weiterhin schützen Dispergiermittel die gebildeten Primärteilchen durch Ausbildung einer Schutzkolloidhülle oder einer elektrochemischen Doppelschicht gegen Reagglomeration oder Flockulation. Werden gezielt Maßnahmen gegen Flockung oder gegen Sedimentation ergriffen, die zu einer sterischen und/oder elektrostatischen Stabilisierung der Pigmentteilchen untereinander führen, spricht man von Stabilisiermitteln. Stabilisierte Pigmente zeigen weniger Neigung zum Absetzen. Dispergiermittel erleichtern bei der Herstellung von Farben und Lacken die Einarbeitung von Pigmenten und Füllstoffen, die als wichtige Formulierungsbestandteile das optische Erscheinungsbild und die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Beschichtungen bestimmen. Darüber hinaus können Dispergiermittel die Verträglichkeit zwischen chemisch unterschiedlichen Polymertypen erhöhen.

Die US 5 629 373 beschreibt die Verwendung von wasserlöslichen Pfcopolymeren als assoziativ wirkende Verdickungsmittel.

Dispergiermittel für Pigmente bzw. diese enthaltende Pigmentzusammensetzungen sind beispielsweise in der DE 199 04 603 A1, DE 198 36 253 C1, DE 199 05 269 A1, WO 97/26984 und der EP-A-0 879 860 beschrieben.

Gemäß dem Stand der Technik erfolgt die Stabilisierung von Pigment- und Füllstoff-Dispersionen in lösemittelhaltigen Systemen im wesentlichen durch sterische Hinderung, in wässrigen Systemen vorwiegend elektrochemisch. Insbesondere in wässrigen Systemen können bei der Herstellung und Verarbeitung zahlreiche Probleme auftreten, die in Juan M. Oyarzún, Handbuch der Pigmentverarbeitung, Vincentz-Verlag, 1998, beschrieben sind:

- schwierige Einarbeitung der Pigmente, schlechte Benetzung
- Verschlechterung der rheologischen Eigenschaften
- Sedimentbildung
- Ausschwimmen von Pigmenten
- geringe Verträglichkeit mit diversen Bindemitteln
- mangelnde Hydrolysebeständigkeit
- ausreichende Wirksamkeit erst bei hoher Dosierung
- geringer Glanz, geringes Deckvermögen, ungenügende Farbstärke
- schlecht reproduzierbare Farbtöne.

Üblicherweise kommen anionische, kationische, nichtionische oder amphotere Dispergiermittel, gegebenenfalls in polymerer Form, zum Einsatz. Insbesondere in wässrigen Systemen werden Additive auf Basis von Mineralölen, Polyacrylaten, modifizierten Siliconen und Alkylphenoethoxylaten eingesetzt. Mineralöle vermindern jedoch den Glanz und die Transparenz der Beschichtung und neigen zur Separation in niedrig pigmentierten Systemen. Nachteilig an abgewandelten Naturstoffe ist ihre geringe Wasserbeständigkeit und Biostabilität. Die heute im Vordergrund stehenden Polyacrylate beeinflussen z. T. die Wasserfestigkeit, Glanz und Transparenz negativ. Der Einsatz von Alkylphenoethoxylaten ist ökotoxikologisch bedenklich während Silicone z. T. Zwischenhaftungs- und Kraterprobleme zeigen (Schmitz et al., Farbe&Lack, 3/2000).

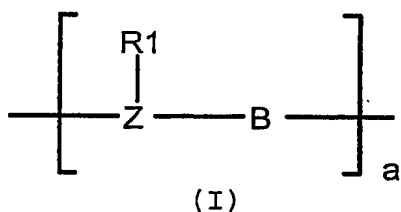
Auch in Hinblick auf eine universelle Verwendbarkeit wie z.B. die Verträglichkeit mit modernen wässrigen Bindemittelsystemen (leicht mischbar, Flokkulationsstabilität) sind die dem Stand der Technik gemäßen Dispergiermittel noch zu verbessern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, die genannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und neue Dispergiermittel und Stabilisierungsmittel bereitzustellen, die einfach herzustellen sind und insbesondere in wässrigen Systemen außergewöhnlich gute Anwendungseigenschaften zeigen. Positiv beeinflusst werden soll-

te die Viskositätsstabilität von Pasten, die Vermeidung von Flokkulation und Aggregation, die Farbstärke sowie die Wasserfestigkeit der daraus hergestellten Beschichtung. Darüber hinaus sollten Produkte eingesetzt werden, die keine Colösemittel enthalten und universell einsetzbar sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch die Aminoplast-Ether-Copolymeren gemäß Anspruch 1 gelöst werden kann.

Dabei handelt es sich um Aminoplast-Ether Copolymere des folgenden Strukturtyps:



wobei

Z als Aminoplasteinheit ein substituiertes oder nicht substituiertes Glycoluril darstellt.

Alle Aminoplasteinheiten enthalten als reaktive Gruppe die OR-Gruppe, z.B. Alkylol, Alkylenol, Alkylolether, Alkylolester. Besonders bevorzugt ist die Methoxygruppe.

B eine organische Verbindung mit mindestens zwei funktionellen Gruppen mit aktivem Wasserstoff darstellt, die mit der OR-Funktion der Aminoplasteinheit reagieren kann, vorzugsweise mit einer Hydroxylfunktion;

R1 eine organische Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe darstellt, die unter Ausbildung einer Etherbindung mit der OR-Funktion der Aminoplasteinheit reagieren kann, vorzugsweise mit einer Hydroxylfunktion, und a mindestens 1 ist.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform stellt B ein Polytetrahydrofuran-, ein Poly-n-butylacrylat, ein Poly-n-butylmethacrylat, ein Polyethylacrylat, ein Polyethylmethacrylat, Polymethylacrylat, ein Polymethylmethacrylat, ein vorwiegend aliphatisches Polycarbonat oder ein vorwiegend aromatisches Polycarbonat, und besonders bevorzugt ein Poly-n-butylmethacrylat oder ein vorwiegend aliphatisches oder aromatisches Polycarbonat dar.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform stellt R1 Methylcellulose, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Ethylen/Acrylsäure/Natriumacrylat-Copolymer, Polyalkylglycol, Polyvinylalkohole oder Polyvinylpyrrolidon, bevorzugt ein methoxyterminiertes Polyalkylglycol dar.

Besonders bevorzugt ist Z ein Glycoluril, B ist hydrophob und/oder R1 ist hydrophil.

Der Index a kann  $1-\infty$  sein. Im Regelfall liegt das mittlere Molekulargewicht von Dispergiermitteln bei 1.000 bis 100.000, bevorzugt 2.000 bis 50.000, besonders bevorzugt bei 2.500 bis 40.000. Wie bereits erwähnt, sind die erfindungsgemäßen Copolymere vorzugsweise überwiegend linear.

In den meisten Fällen wird bevorzugt, dass R1 (Seitenketten des Copolymers) eine mittlere Molmasse von etwa 500 bis 30.000 g/mol, insbesondere etwa 1.000 bis 20.000 g/mol, bevorzugt etwa

1.500 bis 10.000 g/mol, besonders bevorzugt etwa 1.500 bis 8.000 g/mol aufweist.

Weiterhin wird es in vielen Fällen bevorzugt sein, dass B eine Molmasse von etwa 100 bis 30.000 g/mol, insbesondere 200 bis 20.000 g/mol, bevorzugt 300 bis 10.000 g/mol, besonders bevorzugt 300 bis 7.000 g/mol aufweist.

Weiterhin liegt die Gesamt-Molmasse der erfindungsgemäßen Aminoplast-Ether-Copolymere vorzugsweise zwischen etwa 1.000 bis 100.000 g/mol, insbesondere etwa 2.000 bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt etwa 2.500 bis 40.000 g/mol.

Beispiele erfindungsgemäßer Pfropfcopolymere sind in Fig. 2 dargestellt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere kann analog zu bekannten Verfahren z.B. gemäß der US-5,914,373 in 10-60%iger Lösung eines alkylierten Benzol (Toluol oder Xylol) durchgeführt werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion in 15-35%iger Lösung, insbesondere in 20-30%iger Lösung bei 70°C bis 130°C durchgeführt, um die erfindungsgemäßen Copolymere zu erhalten. Die Reaktionszeit beeinflusst den Umsatz der Reaktion. Der Umsatz bestimmt die erzielbare Molmasse der erfindungsgemäßen Copolymeren. Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird nach einer Reaktionszeit von etwa 2 bis 6h, bevorzugt 2,5 bis 5h ein Neutralisationsmittel, z.B. ein Amin, zugegeben, um vorstehenden vorteilhafte Molmassen der Copolymere für die Anwendung als Dispergiermittel zu erzielen.

Die Herstellung von analogen Aminoplast-Systemen ist auch in der DE 100 38 147 der gleichen Anmelderin sowie in der US-5,627,232 beschrieben, die hiermit ausdrücklich durch Bezugnahme in die Beschreibung aufgenommen werden, wobei die polyfunktionelle Aminoplasteinheiten Z mit mono- und polyfunktionellen organischen Verbindungen (R1 und B) unter Säurekatalyse reagieren.

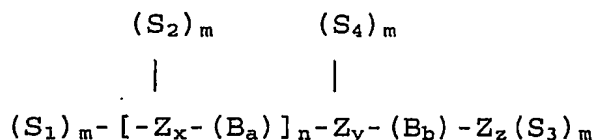
Überraschenderweise wurde gefunden, dass die gewünschten Copolymere durch eine Eintopfreaktion in analoger Weise hergestellt werden können. Dazu werden die Edukte bei Temperaturen von 60 bis 140°C, vorzugsweise 70 bis 120°C in Lösung oder ohne Lösemittel (in Masse) zur Reaktion gebracht. In der Regel werden zur Entfernung vorhandener Feuchtigkeitsspuren Reste von Wasser mit einem inerten Lösemittel wie z.B. Toluol oder Xylol oder durch Anlegen von Vakuum entfernt. Um das bei der Reaktion gebildete niedermolekulare Kondensationsprodukt einfacher zu entfernen (z. B. Methanol, Butanol), ist die Zugabe eines inerten Lösemittels wie Toluol, Xylol oder einer Benzinfraktion oder aber Evakuieren empfehlenswert. Als Initiator werden üblicherweise Säuren, z. B. Sulfonsäuren, zugegeben. Die optimale Zusatzmenge liegt zwischen 0,2-10 Gew.-%, bevorzugt 0,2-7,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der funktionellen Monomere. Die Reaktion wird unter reduziertem Druck durchgeführt, wobei beim Arbeiten mit Lösemittel das durch azeotrope Destillation entfernte Lösemittel ständig durch frisches Lösemittel ersetzt wird.

Das molare Verhältnis von B zu Z liegt vorzugsweise zwischen 0,25 zu 1 und 4 zu 1, das molare Verhältnis von Z zu R1 liegt bevorzugt zwischen 1 zu 0,25 und 1 zu 4. Das Fortschreiten der Reaktion kann durch Bestimmen der Viskosität oder durch Bestimmung des Gehalts an niedermolekularem Kondensationsprodukt ermittelt werden. Die Produkte der Reaktion sind flüssig oder thermoplastisch und wasserlöslich oder wasserdispergierbar.



Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Bereitstellung von Dispergier- und Stabilisierungsmitteln für Pigmente oder Füllstoffe. So wurde überraschend gefunden, dass hierzu die erfindungsgemäßen Aminoplast-Ether-Copolymere, in denen Z ein Glycoluril darstellt, und B, R1 und a wie vorstehend definiert sind, unerwartet gute Eigenschaften aufweisen. Die bevorzugt eingesetzten erfindungsgemäßen Aminoplast-Ether-Copolymere sind vorzugsweise wasserlöslich und können besonders vorteilhaft in wasserlöslichen Systemen eingesetzt werden.

Weiterhin wurde überraschend gefunden, dass auch die Pfropfpolymere oder -copolymere der nachstehenden, etwas allgemeiner formulierten Formel vorteilhafte Dispergier- und Stabilisierungsmittel für Pigmente oder Füllstoffe darstellen:



worin (B<sub>a</sub>) bis (B<sub>b</sub>) gleiche oder voneinander verschiedene Basis- oder Grundpolymerketten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; Z<sub>x</sub> bis Z<sub>z</sub> gleiche oder voneinander verschiedene Zentraleinheiten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; (S<sub>1</sub>) bis (S<sub>4</sub>) gleiche oder voneinander verschiedene polare oder unpolare Seitenketten; m = 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50, insbesondere 2 bis 20, und n eine ganze Zahl von 0 bis 500, vorzugsweise 1 bis 100, insbesondere 1 bis 50 bedeuten und die Struktur durch beliebige Endgruppen abgesättigt ist.

Derartige Pfropfpolymere bzw. copolymere sind auch in der DE 100 38 147 der gleichen Anmelderin beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung hier durch ausdrückliche Bezugnahme in die Beschreibung aufgenommen wird.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass besonders gute Dispergiermittel, insbesondere für wässrige Systeme, erhalten werden können, wenn  $m$  11 bis 100, insbesondere 12 bis 50 und besonders bevorzugt 12 bis 20 bedeutet.

Die Hauptkette des Pfropfpolymeren oder -copolymeren ist im wesentlichen ein lineares Molekül. Dieses wird dadurch erzeugt, dass mindestens ein bifunktionelles Molekül polymerisiert oder polykondensiert wird, z.B. ein Diisocyanat, ein Diester, eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäure-Anhydrid, ein Diol, ein Lacton, ein Lactam, oder eine andere bifunktionelle Verbindung aus der Gruppe der Silane oder Siloxane.

Im einfachsten Fall sind die "Seitenketten" die unterschiedlichen endständigen Gruppen (terminierende Endgruppen). Bei Pfropfpolymeren oder -copolymeren mit einem sehr hohen Molekulargewicht reicht aber die Modifizierung über die Endgruppen nicht aus, um die molekularen Eigenschaften dieser Produkte wesentlich zu ändern. Dies ist nur bei relativ geringen Molekulargewichten zu erwarten, z.B. von 10.000 bis 100.000 Dalton. Bei höhermolekularen Pfropfpolymeren oder -copolymeren ist die Einfügung von funktionellen Gruppen notwendig.

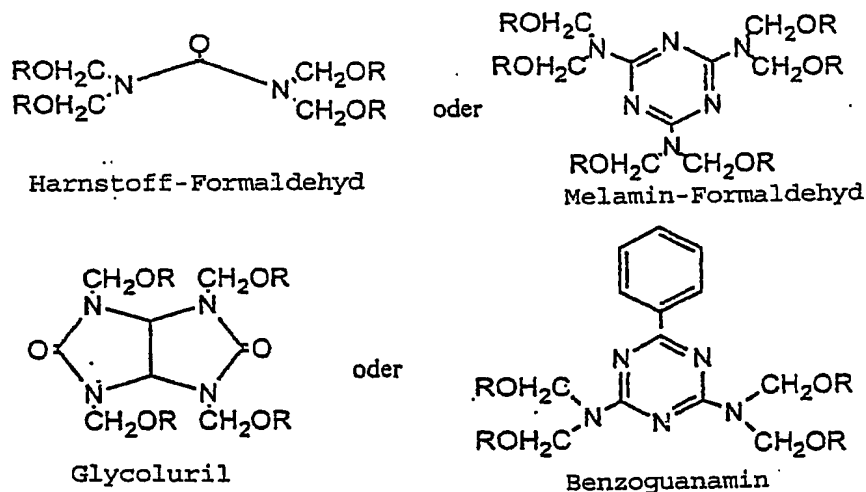
Die Herstellung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren kann auf herkömmliche Art und Weise erfolgen, z.B. in Lösemitteln, in Wasser oder durch eine direkte Umsetzung der "Bausteine" mit oder ohne Hilfe eines Katalysators.

Durch eine entsprechende Auswahl der Seitenketten kann die resultierende HLB (hydrophile - lipophile Bilanz) gezielt eingestellt werden. Ist das Medium, für das das neuartige Pfropfcopolymer hergestellt wird, überwiegend hydrophil, so wird das Grundpolymer ebenfalls aus der Klasse der überwiegend hydrophilen Polymeren ausgewählt (z.B. Polyethylenglykol (PEG) im Beispiel B der US-A-5,267,232).

Ist das Einsatzgebiet aber ein vollkommen unpolares Medium, wie zum Beispiel ein Polyethylen oder Polypropylen, so wird ein überwiegend unpolares Basispolymer verwendet, z.B. ein langkettiges und endständiges Diol oder ein Polyethylenwachs mit endständigen OH-Gruppen.

Für teilweise hydrophile und hydrophobe Systeme lässt sich auch ein entsprechend angepasstes Grund- oder Basispolymer auf der Basis von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Poly-Tetrahydrofuran oder Kombinationen bzw. Blockpolymeren hiervon einsetzen, das die entsprechenden Polaritäten über das Grund- oder Basispolymer einbringt.

Vorzugsweise ist die Aminoplast-Zentraleinheit aus Monomeren der Formeln



aufgebaut, worin R eine niedere Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methyl- oder Ethylgruppe, darstellt.

Die Basis- oder Grundpolymerkette (B<sub>a</sub>) bis (B<sub>c</sub>) stellt vorzugsweise eine Polyalkylen-, z.B. eine Polyethylen- oder Po-

lypropylen-; eine Polyoxyalkylen-, z.B. eine Polyoxyethylen- oder eine Polyoxy(ethylenbutylen)-; eine Polyurethan-, eine Polyoxyacrylat- oder -methacrylat, eine Polycarbonat- und/oder eine Polysiloxan-Gruppierung dar.

In den erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren oder -copolymeren können die Seitengruppen ( $S_1$ ) bis ( $S_3$ ) aus hydrophoben und/oder hydrophilen Seitengruppen ausgewählt werden, insbesondere aus einseitig alkylterminierten Polyethylen/Polypropylen-Copolymeren, gesättigten oder ungesättigten  $C_9$  -  $C_{36}$  -Alkyl-ethoxylaten,

$CH_3-O-[CH_2-CH_2-O]_pH$ ,  $Alk-O-[CH(CH_3)CH_2O]_pH$ , oder  $CH_3-(CH_2)_nCH=CH-(CH_2)_m-CH_2OH$  ( $n, m, p = 1$  bis 500). Diese Seitengruppen sind auch als  $R_1$  brauchbar.

Vorzugsweise stellt in den Pfropfpolymeren oder -copolymeren  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 100, z.B. von 1 bis 50, dar.

In den erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren oder -copolymeren können die Basis- oder Grundpolymerketten ( $B_a$ ) bis ( $B_b$ ) im wesentlichen polar und die Seitenketten ( $S_1$ ) bis ( $S_4$ ) im wesentlichen unpolar sein, oder umgekehrt. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Pfropfpolymere oder -copolymere in fester oder flüssiger Form vorliegen und die vorstehend zu den erfindungsgemäßen Aminoplast-Ether-Copolymeren angegebene Molmasse aufweisen.

Die erfindungsgemäßen aminoplastbasierenden Copolymere eignen sich, wie vorstehend erwähnt, überraschend gut als Dispergier- und/oder Stabilisierungsmittel für Pigmente und/oder Füllstoffe, u. a. insbesondere zur Herstellung von Pigmentkonzentraten für wässrige Systeme. Dabei wird das Dispergier- und/oder Stabilisierungsmittel zusammen mit den zu dispergieren-

den Pigmenten und/oder Füllstoffen, gegebenenfalls in Gegenwart organischer Lösemittel und/oder Wasser, gegebenenfalls mit Bindemitteln und gegebenenfalls mit üblichen Lackhilfsmitteln homogenisiert. Die vorstehend beschriebenen Copolymere könne darüber hinaus zur Herstellung eines Überzugsmittels verwendet werden, wobei ein Bindemittel, gegebenenfalls ein Lösemittel, Pigmente und/oder Füllstoffe, das Copolymere und gegebenenfalls Hilfsstoffe zusammen dispergiert werden. Die erfindungsgemäßen Copolymere gemäß Anspruch 1 stellen eine neuartige Klasse an Dispergiermitteln mit unerwartet guten Eigenschaften für wässrige Systeme bereit.

Zur Herstellung wässriger Pigmentpasten werden nach einer bevorzugten Ausführungsform 0,1 bis 100 Gew.-% der erfindungsgemäßen Copolymere, bevorzugt 0,2 bis 80 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der Pigmente). Dies ist aber von der zu belegenden Oberfläche des zu belegenden Feststoffs abhängig. Ruß benötigt sehr viel mehr Dispergiermittel als z.B.  $\text{TiO}_2$ . Es können auch 100 Gewichtsteile überschritten werden. Die Dispergiermittel werden in der Regel in der Gegenwart von Lösungsmitteln und/oder Wasser auf die Feststoffe aufgebracht. Sie können aber auch direkt auf die zu dispergierenden Feststoffe aufgebracht werden. Dazu können die Copolymere mit den zu dispergierenden Pigmenten gemischt werden oder direkt dem Dispergiermedium (Wasser, eventuell Glycoletherzusätze) vor oder gleichzeitig mit der Zugabe der Pigmente und evtl. anderer Feststoffe gelöst werden.

Die erfindungsgemäßen Dispergiermittel oder Stabilisiermittel eignen sich besonders zur Herstellung von Pigmentkonzentraten. Wässrige, hochkonzentrierte, pump- und fließfähige Pigmentpräparationen lassen sich auf einfache Weise herstellen, indem das erfindungsgemäße Copolymer evtl. mit einer weiteren Komponente in Wasser gelöst wird, das Pigment unter Rühren zugegeben wird

und bis zur Erzielung der gewünschten Feinheit und Konsistenz dispergiert wird. Eine weitere Methode besteht darin, ein Pigment oder Füllstoff mit dem erfindungsgemäßen Copolymer zu mischen; die Mischung kann bei Bedarf in Wasser dispergiert werden. Desweiteren kann ein wässrig-feuchter Pigmentfilterkuchen mit dem erfindungsgemäßen Copolymer versetzt werden und z.B. mit einem Dissolver in den Pigmentfilterkuchen eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Dispergiermittel oder Stabilisierungsmittel können für beliebige Pigmente und Füllstoffe eingesetzt werden. Beispiele von zu dispergierenden Pigmenten sind dem Fachmann geläufig und beispielsweise in der DE 199 04 603 A1 auf den Seiten 6 und 7 offenbart, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Unter die zu dispergierenden Feststoffe (Füllstoffe), bei denen die erfindungsgemäßen Copolymere eingesetzt werden können, fallen, ohne hierauf beschränkt zu sein, die dem Fachmann bekannten organischen und anorganischen Pigmente, die sowohl dem Pigment Handbook, Vol. 1-3, John Wiley & Sons, New York, 1988, als auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band 5, Vol. 20 zu entnehmen sind.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden nicht-beschränkenden Beispiele veranschaulicht, wobei

Fig. 1 zeigt Beispiele für Aminoplasteinheiten (Z);

Fig. 2 zeigt bevorzugte Copolymere gemäß Anspruch 1, wobei b, c, d und e eine beliebige ganze Zahl, vorzugsweise von 0 bzw. 1 bis 100, insbesondere bis 50 darstellen, und e vorzugsweise wie a (vgl. oben) definiert ist.

### Herstellungsbeispiele

#### Beispiel 1 (in Lösung)

In einem Reaktionsgefäß werden 17 g PolyTHF 2900 (BASF), 3,73 g Powderlink 1174 (Fa. Cytec), 87,93 g Polyglykol M 5000 S (Clari-

ant) und 400mL Toluol eingewogen, unter Stickstoff auf 135°C erwärmt und Feuchtigkeitsspuren durch azeotrope Destillation entfernt. Nach 1h wird die Reaktion durch Zugabe von 0,48 g Nacure 5076 (70% Dodecylbenzolsulfonsäure in Isopropanol, Worlee) unter 530 mbar Vakuum und kontinuierlichem Zutropfen von frischem Toluol gestartet. Durch gaschromatographische Untersuchung des Destillats hinsichtlich der enthaltenen Methanolmenge lässt sich der Reaktionsverlauf verfolgen. Nach einer Reaktionszeit von ca. 5h ist der Umsatz quantitativ und die Reaktion wird durch Zugabe von 0,31 g Triethanolamin (Firma Acros) gestoppt. Man lässt 10min unter Stickstoff nachreagieren, gießt die viskose, klare Lösung in Schalen und trocknet das Produkt bei 60°C im Vakuumtrockenschrank bis zur Massekonstanz. Aus der gelchromatographischen Untersuchung ergibt sich für das erhaltene Polymerisat ein  $M_n$ -Wert von 19 100 (Kalibrierung gegen Polystyrol/THF) bei einem  $M_n/M_w$ -Verhältnis von 1,42. Durch Auswertung der Peakfläche des Monomeren ergab sich ein Restmonomergehalt von 10 %.

#### Beispiel 2 (in Masse)

In einem Sigma-Mischer werden 1700 g PolyTHF 2900 (BASF), 373 g Powderlink 1174 (Fa. Cytec) und 8793 g Polyglykol M 5000 S (Clariant) eingewogen. Die Edukte werden bei 105°C, 40 mbar Vakuum und Rühren mit 30 Upm ca. 3h getrocknet, bis kein Gas mehr auftritt. Das Vakuum wird mit Stickstoff gebrochen und die Reaktion wird durch Zugabe von 48 g Nacure 5076 (70% Dodecylbenzolsulfonsäure in Isopropanol, Worlee) gestartet. Unter Vakuum wird mit 30 Upm geknetet. Das Reaktionsgemisch wird nach ca. 1,5h Reaktionszeit hochviskos. Durch Zugabe von 31 g Triethanolamin (Acros) und 1g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Antioxidans) wird die Reaktion unter Stickstoff gestoppt. Das Produkt ist wachsartig und in Wasser löslich. Die Reaktionszeit ist wichtig für die Produkteigenschaften, wobei Reaktionszeiten von etwa 2 - 10

Std., insbesondere 2,5 - 8 Std. für Produkte mit Molmassen von 2.500 - 40.000 bevorzugt werden.

### Beispiele 3 bis 16

Es wurden weitere Copolymere gemäß Beispiel 1 hergestellt, wobei die Stöchiometrie und die chemische Struktur der bifunktionellen bzw. monofunktionellen organischen Verbindungen variiert wurden. Die einzelnen Zusammensetzungen sind in Tabelle I angegeben, wobei folgende Abkürzungen verwendet werden:

THF: PolyTHF 2900 (BASF)  
 BA: Diol BD-1000 (Tego)  
 MMA: Diol MD-1000 (Tego)  
 PC: Desmophen C200 (Bayer)  
 PPG: Pluriol P4000 (BASF)  
 PEG: Polyglykol 4000S (Clariant)  
 MPEG: Polyglykol M 5000 S (Clariant)  
 MPEG 2: Polyglykol M 2000 S (Clariant)  
 HEEU: Polymer 1266 (Sartomer)  
 DMP: Dimethoxypropionsäure (Fluka)

Beispiel Nr.	organische Verbindung B [mol]	organische Verbindung R1 [mol]	Powderlink 1174 [mol]	Initiator [mol]
1	THF 0,006	MPEG 0,018	0,012	0,0015
2	BA 0,010	MPEG 0,030	0,020	0,003
3	MMA 0,010	MPEG 0,030	0,020	0,003
4	PC 0,006	MPEG 0,018	0,012	0,002
5	PPG 0,015	MPEG 0,023 HEEU 0,023	0,030	0,007
6	PEG 0,015	MPEG 0,023 HEEU 0,023	0,030	0,007
7	THF 0,014	MPEG 2 0,041	0,028	0,0012
8	BA 0,010	MPEG 2 0,030	0,020	0,0014
9	MMA 0,023	MPEG 2 0,070	0,043	0,007



10	PC	0,015	MPEG 2	0,045	0,030	0,003
11	PPG	0,015	MPEG 2	0,023	0,030	0,004
			HEEU	0,023		
12	PEG	0,015	MPEG 2	0,023	0,030	0,004
			HEEU	0,023		
13	-		MPEG	0,023	0,023	0,0024
			HEEU	0,023		
14	BA	0,020	MPEG	0,020	0,020	0,0024
15	PC	0,020	MPEG	0,020	0,020	0,0024
16	BA	0,020	MPEG 2	0,060	0,080	0,0030
	DMP	0,020				

Die Reaktionszeit lag zwischen etwa 2 und etwa 7 Stunden zur Erzielung der gewünschten mittleren Gesamtmolmasse.

### Verwendungsbeispiele

#### Beispiel 17 (Pigmentpaste)

Zur Beurteilung der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden Pigmentkonzentrate ohne zusätzliches Bindemittel hergestellt und deren Viskosität bewertet, die ein Maß für die Dispergierbarkeit eines Feststoffs ist. Zur Herstellung der Pigmentpasten werden die erfindungsgemäßen Copolymere (Bsp. 1-16) 20%ig in Wasser vorgelöst, mit Wasser und Hilfsstoffen gemischt und die Pigmente zugegeben. Die Dispergierung erfolgt nach Zugabe von Mahlkörpern (70 g Glasperlen mit 2 bis 3 mm) in einem Dispermat mit Einfach-Teflonscheibe 20 min bei 8000 Upm mit Wasserkühlung. Man erhält fließfähige Pigmentpasten, die einem Weißlack (Aldehydbasis, Akros) zugegeben wurden. Die Testformulierungen wurden aufgezo- gen und nach Rub-out Test beurteilt. Darüber hinaus wurde die Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Bindemitteln getestet. Dazu wurde 5% Additiv (20%ig in Wasser) mit dem

Dissolver (Stufe 1-2) in die Bindemitteldispersion eingerührt, aufgetragen und visuell beurteilt.

Die Viskosität der Pigmentpasten wurde mit dem dem Bohlin CS (Bohlin Instruments) gemessen; die Farbmessung wurde mit dem Gerät TCS der Fa. BYK Gardner vorgenommen. Als Vergleichsadditiv diente Disperbyk 190 (BYK Chemie).

#### Formulierung der Weißpaste

70,0 Titandioxid 2310 (Kronos)

8,8 Additivlösung, 40%ig

1,0 Entschäumer

15,8 Wasser

#### Formulierung der Blaupaste (Angabe in Gew.-%)

29,2 Heliogenblau L 7072 D (BASF)

29,2 Additivlösung, 40%ig bzw. 58,4 Additivlösung, 20%ig

0,8 Entschäumer (z.B. BYK 024, BYK Chemie)

0,3 Konservierungsmittel (z.B. Acticide SPX, Thor)

40,5 bzw. 11,3 Wasser

#### Prüflack

Weißlack-Fertigmischung (Aldehydlack, Akzo)

#### Ergebnisse

Pastenviskosität (mPa) bei Drehgeschwindigkeit D [ $s^{-1}$ ]				
Pigment	Beispiel	D=10 [ $s^{-1}$ ]	D=100 [ $s^{-1}$ ]	D=1000 [ $s^{-1}$ ]
Kronos 2310	Vergleich	426	191	98
	2	810	416	161
	4	1629	850	344
	8	1007	551	151
	14	532	204	102

Heliogenblau	Vergleich	726	189	64
L7072 D nach 24 h	2	397	255	154
	4	979	486	204
	8	50	42	35
	14	2998	892	293
Heliogenblau	Vergleich	542	156	69
L7072 D	2	332	218	139
nach 4 Wochen / 40°C	4	781	403	205
	8	sedimentiert	-	-
	14	2376	771	273

Farbmessung der Abmischung Pigmentkonzentrat / Weißlack

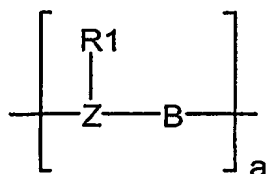
	Beispiel	Helligkeit L	Delta E nach Rub- out
Heliogenblau	Vergleich	80,2	9,6
L7072 D	2	79,3	8,3
	4	76,7	0,5
	8	78,8	5,3
	14	79,3	7,6

Verträglichkeit mit Bindemittel (5% Additiv)

Beispiel	PVA (Mowolith LDM1871)	PU (Alberdingk U 610)	AC (Neocryl XK-90)	SA (Acronal S 559)
Vergleich	mittel	gut	gut	mittel
2	gut	gut	gut	gut
4	gut	gut	gut	gut
8	mittel	gut	gut	mittel
14	gut	gut	gut	gut

### Patentansprüche

1. Aminoplast-Ether-Copolymere des folgenden Strukturtyps:



wobei

Z eine Aminoplasteinheit auf der Basis eines Glycolurils darstellt,

B eine organische Verbindung mit mindestens zwei funktionellen Gruppen darstellt, die mit der OR-Funktion der Aminoplasteinheit reagieren kann, vorzugsweise mit einer Hydroxylfunktion;

R1 eine organische Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe darstellt, die unter Ausbildung einer Etherbindung mit der OR-Funktion der Aminoplasteinheit reagieren kann, vorzugsweise mit einer Hydroxylfunktion, und  
a mindestens 1 ist.

2. Aminoplast-Ether-Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass B ein Polytetrahydrofuran-, ein Poly-n-butylacrylat, ein Poly-n-butylmethacrylat, ein Polyethylacrylat, ein Polyethylmethacrylat, Polymethylacrylat, ein Polymethylmethacrylat, ein vorwiegend aliphatisches Polycarbonat oder ein vorwiegend aromatisches Polycarbonat, und besonders bevorzugt ein Poly-n-butylmethacrylat oder ein vorwiegend aliphatisches oder aromatisches Polycarbonat darstellt.

3. Aminoplast-Ether-Copolymere gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet dass B hydrophob ist.

4. Aminoplast-Ether-Copolymere gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass R1 hydrophil ist.

5. Aminoplast-Ether-Copolymere gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass R1 Methylcellulose, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Ethylen/Acrylsäure/Natriumacrylat-Copolymer, Polyalkylglycol, Polyvinylalkohole oder Polyvinylpyrrolidon, bevorzugt ein methoxyterminiertes Polyalkylglycol darstellt.

6. Aminoplast-Ether-Copolymere gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass mindestens eine Seitenkette R1 wasserlöslich und über eine Etherbrücke mit der Zentraleinheit Z verbunden.

7. Aminoplast-Ether-Copolymere gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass die reaktive OR-Gruppe ausgewählt ist aus der Gruppe von Alkylol, Alkylenol, Alkylolether und/oder Alkylolester.

8. Aminoplast-Ether-Copolymere gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass die reaktive OR-Gruppe eine Methoxygruppe darstellt.

9. Aminoplast-Ether-Copolymere gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass R1 eine Molmasse von etwa 500 bis 30.000 g/mol, insbesondere etwa 1.000 bis 20.000 g/mol, bevorzugt etwa 1.500 bis 10.000 g/mol, besonders bevorzugt etwa 1.500 bis 8.000 g/mol aufweist.

10. Aminoplast-Ether-Copolymere gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass die Molmasse bis etwa 1.000 bis 100.000 g/mol, insbesondere etwa 2.000 bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt etwa 2.500 bis 40.000 g/mol liegt.

11. Verfahren zur Herstellung eines Aminoplast-Ether-Copolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplasteinheit Z mit den organischen Verbindungen B und R1 wie in den Ansprüchen 1 bis 10 definiert bzw. Präpolymere hieraus unter saurer Katalyse in Lösung oder ohne Lösemittel zur Reaktion gebracht werden, vorzugsweise in einem Eintopfverfahren.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Eintopfverfahren in 15-35%iger Lösung bezüglich eingesetzter Monomere (Summe Edukte), insbesondere in 20-30%iger Lösung bei 70-130°C durchgeführt wird, und nach einer Reaktionszeit von etwa 2 - 10h, bevorzugt 2,5 - 8h, ein Neutralisationsmittel, z.B. ein Amin, zugegeben wird, um Molmassen der Copolymere von etwa 2.000 bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt etwa 2.500 bis 40.000 g/mol zu erzielen.

13. Aminoplast-Ether-Copolymere, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12.

14. Verwendung eines Aminoplast-Ether-Copolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder hergestellt nach Anspruch 11 oder 12, als Dispergiermittel oder Stabilisiermittel für Pigmente oder Füllstoffe.

15. Verwendung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet dass das Dispergiermittel oder Stabilisiermittel in wässrigen Systemen eingesetzt wird.

16. Verwendung eines Aminoplast-Ether-Copolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder hergestellt nach Anspruch 11 oder 12 zur Viskositätsstabilität von Pigmentpasten, zur Vermeidung von Flokkulation und Aggregation, zur Erhöhung der Farbstärke und/oder zur Verbesserung der Wasserfestigkeit der aus der Paste hergestellten Beschichtung.

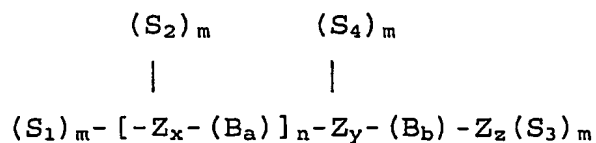
17. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet dass das Aminoplast-Ether-Copolymer in Farben oder Lacken eingesetzt wird.

18. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 14 bis 17 zur Herstellung von Pigmentkonzentraten.

19. Verwendung gemäß Anspruch 17, wobei das Aminoplast-Ether-Copolymer zusammen mit den zu dispergierenden Pigmenten und/oder Füllstoffen, gegebenenfalls in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser, gegebenenfalls mit Bindemitteln und gegebenenfalls mit üblichen Lackhilfsstoffen homogenisiert wird.

20. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 14 bis 19 zur Herstellung eines Überzugsmittels, wobei ein Bindemittel, gegebenenfalls ein Lösungsmittel, Pigmente und/oder Füllstoffe, das Aminoplast-Ether-Copolymer und gegebenenfalls Hilfsstoffe zusammen dispergiert werden.

21. Verwendung eines Pfropfpolymere oder -copolymere vom Strukturtyp



worin ( $B_a$ ) bis ( $B_b$ ) gleiche oder voneinander verschiedene Basis- oder Grundpolymerketten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur;  $Z_x$  bis  $Z_z$  gleiche oder voneinander verschiedene Zentraleinheiten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; ( $S_1$ ) bis ( $S_4$ ) gleiche oder voneinander verschiedene polare oder unpolare Seitenketten;  $m = 1$  bis 100, vorzugsweise 2 bis 50, insbesondere 2 bis 20, und  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 500 bedeuten und die Struktur durch beliebige Endgruppen abgesättigt ist, als Dispergiermittel oder Stabilisiermittel für Pigmente oder Füllstoffe, zur Viskositätsstabilität von Pigmentpasten, zur Vermeidung von Flokkulation und Aggregation, und/oder zur Erhöhung der Farbstärke sowie der Wasserfestigkeit der aus der Paste hergestellten Beschichtung.

22. Pigmentpaste, enthaltend ein Aminoplast-Ether-Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, hergestellt nach Anspruch 11 oder 12, oder ein Pfropfpolymer oder -copolymer wie in Anspruch 21 definiert.

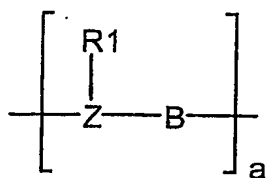
23. Pigmentpaste gemäß Anspruch 20, weiterhin enthaltend ein Lösemittel, insbesondere Wasser, und gegebenenfalls ein Co-Lösemittel und einen Entschäumer.

24. Pigmentpaste nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass neben dem Aminoplast-Ether-Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, hergestellt nach Anspruch 11 oder 12, oder dem Pfropfpolymer oder -copolymer wie in Anspruch 21 definiert, kein anderes Dispergiermittel enthalten ist.



Zusammenfassung:

Beschrieben werden Aminoplast-Ether-Copolymere des folgenden Strukturtyps:



Wobei Z eine Aminoplasteinheit auf der Basis eines Glycolurils bedeutet; B eine organische Verbindung mit mindestens zwei funktionellen Gruppen darstellt, die mit der OR-Funktion der Aminoplasteinheit reagieren kann, vorzugsweise mit einer Hydroxylfunktion; R1 eine organische Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe darstellt, die unter Ausbildung einer Etherbindung mit der OR-Funktion der Aminoplasteinheit reagieren kann, vorzugsweise mit einer Hydroxylfunktion; und a mindestens 1 ist, ein Verfahren zur Herstellung der vorstehenden Aminoplast-Ether-Copolymere sowie deren Verwendung als Dispergier- und Stabilisiermittel.

Fig. 1

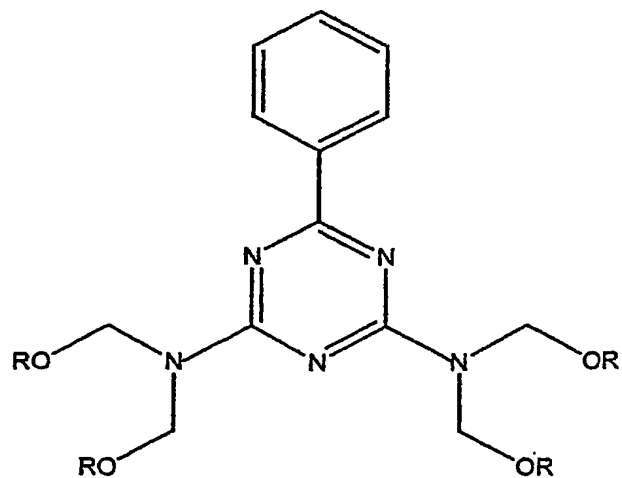
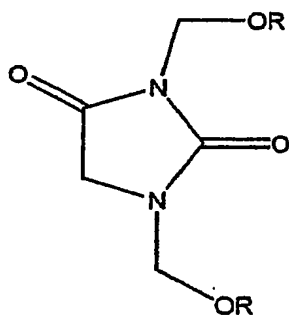
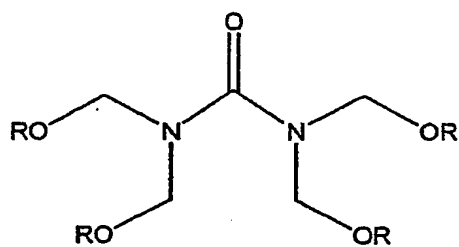
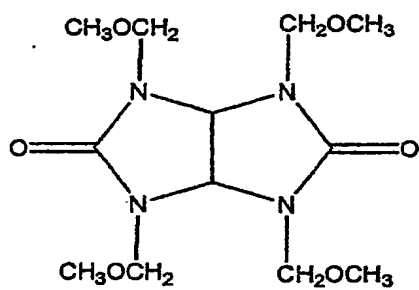
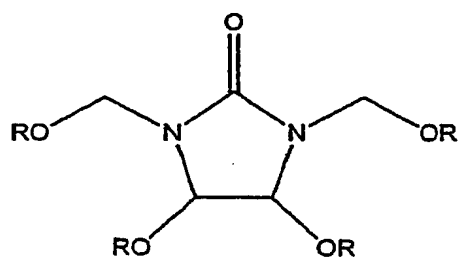
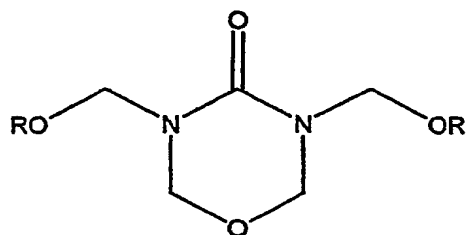
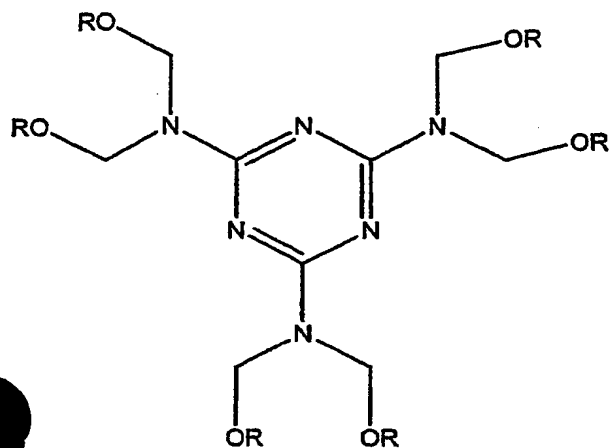


Fig. 2.1

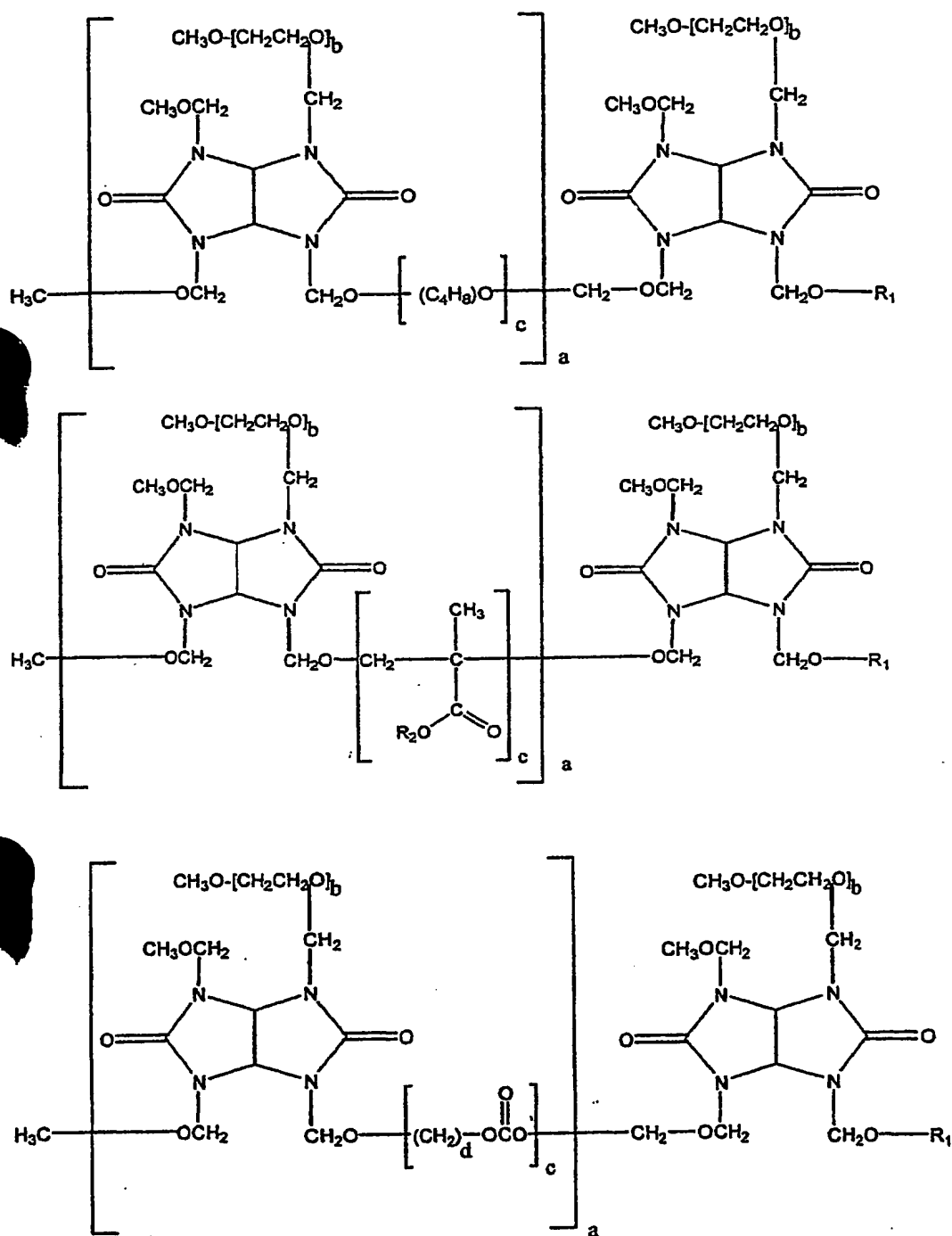


Fig. 2.2

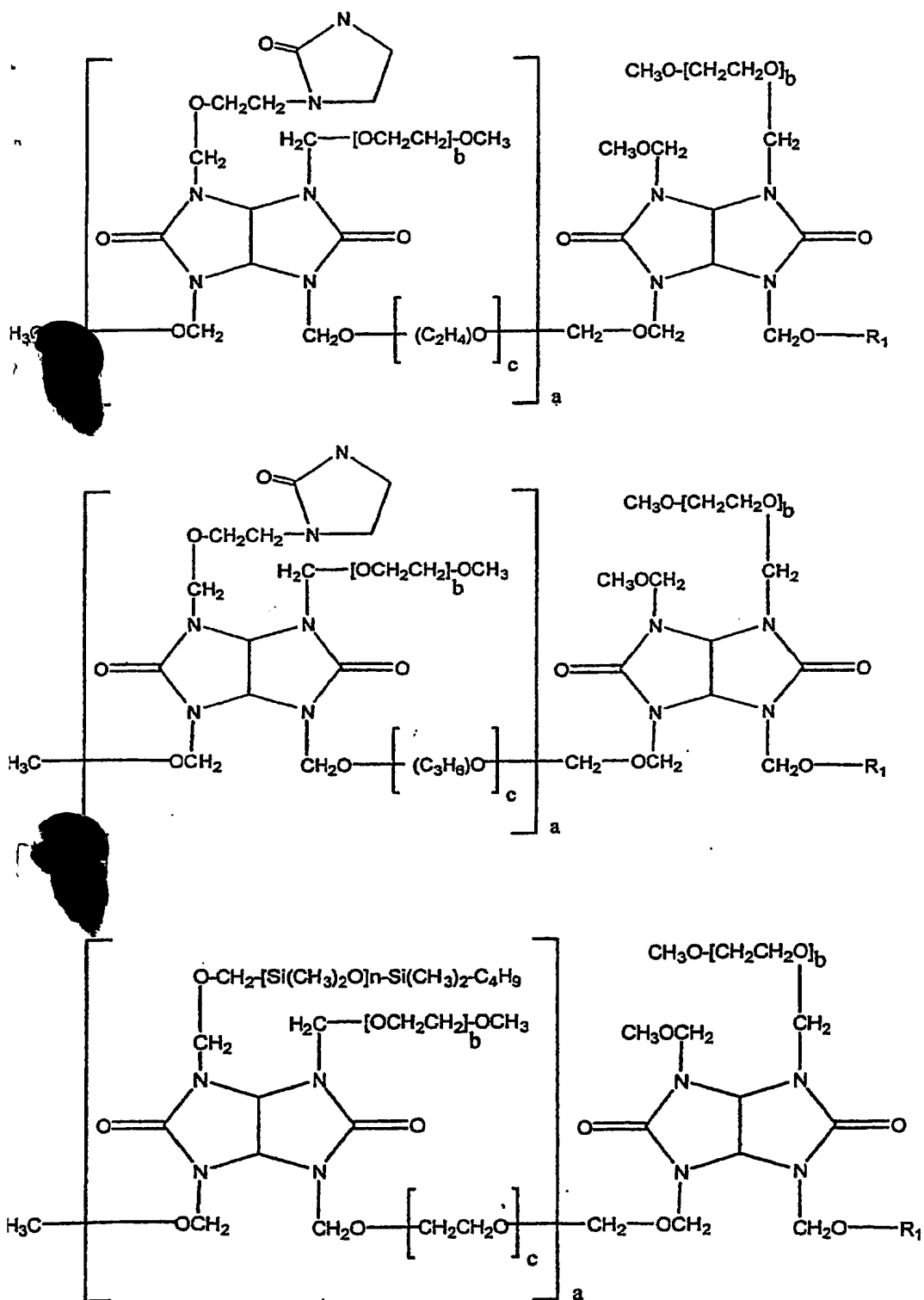
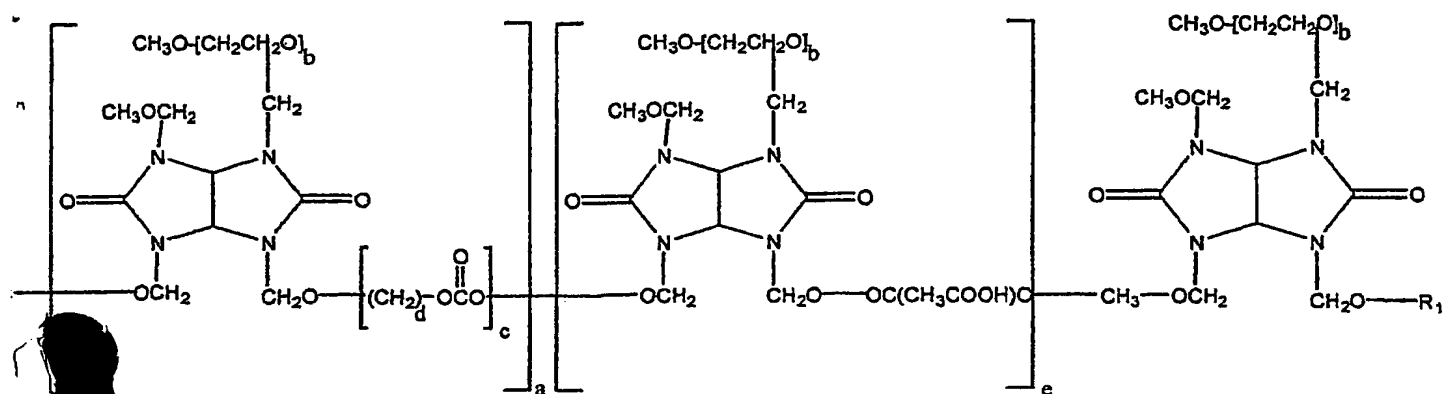


Fig. 2.3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**